

УДК 547.51:547.59

СЕЛЕКТИВНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ 5-ВИНИЛ-2-НОРБОРНЕНА ДО 2-ВИНИЛНОРБОРНАНА

© 2018 г. С. В. Шорунов¹, Е. С. Пискунова^{1,2}, В. А. Петров¹, В. И. Быков¹, М. В. Бермешев^{1,2,*}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

²Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

*E-mail: bmv@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 28.02.2018 г.

Исследована возможность селективного гидрирования 5-винил-2-норборнена (ВНБ) до 2-винилнорборнана гидразингидратом в присутствии окислителя (кислорода или кислорода воздуха) и катализатора разложения гидразингидрата. Показано, что система гидразингидрат/окислитель/катализатор позволяет осуществлять гидрирование эндоциклической (норборненовой) двойной связи 5-винил-2-норборнена с образованием 2-винилнорборнана с селективностью до 95% при конверсии 5-винил-2-норборнена выше 99%. В качестве катализаторов окислительного разложения гидразингидрата опробованы Pd/C и соли меди. Изучено влияние условий проведения процесса гидрирования 5-винил-2-норборнена в 2-винилнорборнан на селективность процесса и выход продукта. Разработана оптимизированная и препаративно-удобная методика селективного получения 2-винилнорборнана.

Ключевые слова: 5-винил-2-норборнен, 2-винилнорборнан, селективное гидрирование, гидразингидрат.

DOI: 10.1134/S0028242118060126

Норборнен и его производные широко используются в народном хозяйстве для изготовления синтетического каучука, эпоксидных смол, лекарственных препаратов, душистых веществ, синтеза олигомеров, полимеров [1], а также в качестве высокоплотных компонентов ракетных и моторных топлив [2, 3]. Последняя область применения определяется высокой энергоемкостью (19–20 ккал/моль) бициклического скелета норборнена, лишь немного уступающей высоконапряжённым малым циклам — циклопропану и циклобутану (26–28 ккал/моль), и обусловленная высвобождением дополнительной тепловой энергии при разрыве напряженных C–C-связей в процессе горения. С синтетической точки зрения особенно привлекательным исходным соединением для получения напряженных каркасных углеводородов (УВ) норборнанового ряда является 2-винилнорборнан, содержащий, с одной стороны, объемный и напряженный норборнановый фрагмент, с другой стороны наличие легко функционализуемой винильной группы открывает широкий потенциал разнообразных химических превращений таких как, например, полимеризация, олефиновый метатезис, различные реакции циклоприсоединения, фотохимические превращения и др.

Известные из литературных источников методы синтеза 2-винилнорборнана можно разделить

на три группы: 1) с использованием приемов тонкой органической химии [4–6]; 2) гидровинилирование (гетеродимеризация) норборнена этиленом, катализируемое соединениями переходных металлов [7–9]; 3) селективное гидрирование 5-винил-2-норборнена [10–13]. При рассмотрении и сравнительной оценке эффективности подходов к синтезу 2-винилнорборнана (2-винилбицикло[2.2.1]гептана) с перспективой оптимизации технологии его производства, в первую очередь, обращает на себя внимание возможность селективного гидрирования эндоциклической двойной связи доступного 5-винилнорборнена (5-винил[2,2,1]бициклогепт-2-ена), легко получаемого по реакции Дильса–Альдера из производимых в России дициклопентадиена и 1,3-бутадиена. Подробный анализ научной литературы, посвященной селективному гидрированию 5-винил-2-норборнена и родственных соединений, представлен в обзоре [14]. Общим недостатком всех описанных решений является использование металлов платиновой группы в качестве катализаторов, а также проведение процесса под давлением водорода, что требует использования специального оборудования, при этом выход целевого 2-винилнорборнана и селективность процессов были недостаточно высокими.

В данной работе нами предложен простой подход для селективного гидрирования 5-винил-2-

норборнена до 2-винилнорборнана. Разработанный метод основывается на использовании гидразингидрата в качестве восстановителя. Процесс гидрирования при этом может катализироваться переходными металлами или их солями, способствующих окислительному разложению гидразина до диимида в присутствии окислителей (кислорода, пероксида водорода и др.).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все используемые в работе растворители, а также сульфат меди(II) были закуплены в компании "Компонент-Реактив" и использовались без предварительной очистки. Для барботирования использовали кислород технический, первый сорт (чистота 99.7%). 5-Винил-2-норборнен и гидразингидрат были закуплены в "Acros Organics" и использовались без дополнительной очистки. Палладий на активированном угле был закуплен в "Acros Organics" (10%, каталожный номер 195030500).

ЯМР-спектры регистрировали на ЯМР-спектрометрах Varian Inova 500, Bruker Avance DRX 400 и на BrukerMSL-300. Для ^1H -ЯМР-спектров частота регистрации 499.8 МГц, 400.1 МГц и 300 МГц соответственно. Сигналы в спектрах ^1H относили по остаточным протонам CDCl_3 (7.24 м.д.).

Хромато-масс-спектрометрический анализ проводили на газовом хромато-масс-спектрометре Finnigan MAT 95 XL (энергия ионизации 70 эВ, диапазон масс 20–800 а. е. м., разрешение 1000, температура источника 200°C, скорость сканирования 1 с/декада масс) и хроматографе HP 6890+ с капиллярной колонкой 30 м \times 0.25 мм с фазой DB-5 (полидиметилсилоксан, содержащий 5% фенильных групп), газ-носитель – гелий (деление потока 1:30).

Газохроматографический анализ проводили на газовом хроматографе Кристалл-5000 с капиллярной колонкой SGE Analytical Science и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Длина колонки 25 м \times 0.32 мм, фаза – НТЕ8 (полисилоксанкарборан, содержащий 8% фенильных групп), газ-носитель – азот. Параметры ПИД: температура на детекторе – 200°C, расход водорода – 25 мл/мин, расход воздуха – 250 мл/мин, расход азота – 25 мл/мин. Параметры колонки: температура термостатирования колонки – 40°C, давление газа-носителя – 71.519 кПа, поток газа-носителя – 2.5 мл/мин, скорость газа-носителя – 39.7 см/с, сбросной расход 30 мл/мин. Температура на испарителе – 250°C.

ИК-спектры регистрировали на спектрометре IFSG6V/S в тонком слое.

Гидрирование 5-винил-2-норборнена гидразингидратом с воздушной подушкой в этиловом спирте при комнатной температуре. В одностороннюю кругло-

донную колбу с керном помещали 9.6 г (0.08 моль) ВНБ, 58 мл этилового спирта, 4.4 г (0.088 моль, 1.1 эквивалент) гидразингидрата. Реакцию проводили при перемешивании с открытым керном. Реакция протекает медленно, конверсия 2-винил-5-норборнена через 30 ч 7%, при селективности 100%. Полученный 2-винилнорборнан в чистом виде выделяют следующим образом: реакционную массу нейтрализуют водным раствором соляной кислоты (2.5%); затем отделяют водно-спиртовую слой, который экстрагируют гексаном (3 \times 25 мл). После отгонки гексана остаток подвергают ректификации при атмосферном давлении, отбирая фракцию с температурой кипения 146–148°C и контролируя чистоту с помощью капиллярной ГЖХ.

^1H ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 5.92–5.63 (м, 1H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 5.05–4.78 (м, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.60–2.40 (м, 0.8H, $\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$), 2.25–2.00 (м, 2.4H), 1.78–1.70 (м, 0.8H), 1.58–1.44 (м, 2.4H), 1.40–1.05 (м, 3.8H), 1.00–0.93 (м, 0.8H).

^{13}C ЯМР (CDCl_3 , δ , м.д.): 144.25, 142.00 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 113.84, 111.45 ($\text{CH}=\text{CH}_2$), 45.95, 44.36, 42.30, 42.12, 39.93, 37.40, 37.26, 36.64, 35.56, 35.33, 35.28, 30.24, 29.74, 23.00.

Масс-спектр: 122 (52%, M^+), 93 (100%), 79 (88%).

ИК, cm^{-1} : 3078, 2950, 2869, 1637, 1453, 1321, 995, 907.

Гидрирование 5-винил-2-норборнена гидразингидратом при барботировании кислородом в этиловом спирте. В одностороннюю круглодонную колбу помещали 25 мл этилового спирта, 5.0 г (0.042 моль) ВНБ и 4.17 г (0.084 моль, 2 эквивалента) гидразингидрата. Реакцию проводили при перемешивании, барботируя кислород (115 мл/мин) через реакционную смесь. Конверсия 2-винил-5-норборнена через 20 ч составила 100%, селективность 90%.

Гидрирование 5-винил-2-норборнена гидразингидратом при барботировании кислородом в метилово-м спирте. В одностороннюю круглодонную колбу помещали 50 мл метилового спирта, 9.6 г (0.08 моль) ВНБ, 8.0 г (0.16 моль, 2 эквивалента) гидразингидрата. Реакцию проводили при перемешивании, барботируя кислород (115 мл/мин) через реакционную смесь. Конверсия ВНБ через 20 ч составила 100%, селективность 90%.

Проведение эксперимента при более высокой концентрации ВНБ (75 мл метилового спирта, 30 г (0.25 моль) ВНБ и 25.0 г (0.5 моль, 2 эквивалента) гидразингидрата) приводит к образованию гетерофазной системы, состоящей из двух фаз. Конверсия ВНБ через 20 ч 100%, селективность 90%.

Для выделения целевого продукта 2-винилнорборнана водно-спиртовую фазу отделяют от органической, которую затем нейтрализуют поликислотой (DOWEX-50, сульфированный сополимер стирола и дивинилбензола) и перегоняют

при атмосферном давлении, отбирая фракцию с температурой кипения 146–148°C.

Гидрирование 2-винил-5-норборнена гидразингидратом в присутствии катализатора сульфата меди и кислорода воздуха. В смесь 57 мл метанола, 11 мл (0.083 моль) ВНБ и 12 мл (0.24 моль, 3 эквивалента) гидразингидрата прикапывают раствор пентагидрата сульфата меди (0.21 г в 10 мл метанола, 2% (масс)). Затем, при перемешивании, пропускают воздух со скоростью 3.5 л/ч. Конверсия ВНБ через 6 ч 100%, селективность 90%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

5-Винил-2-норборнен (ВНБ), получаемый в промышленности по реакции Дильса–Альдера между циклопентадиеном и бутадиеном-1,3 [15], представляет собой смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров (соотношение *экзо*-/*эндо*-изомеров = 30/70). Поэтому в процессе гидрирования ВНБ также получается смесь *экзо*- и *эндо*-изомеров гидрированных продуктов. В целом при гидрировании ВНБ возможно протекание реакции по нескольким направлениям с образованием трех различных продуктов (каждый в виде смеси *экзо*- и *эндо*-изомеров), схема 1: направление (1) – гидрирование эндоциклической (норборненовой) двойной связи

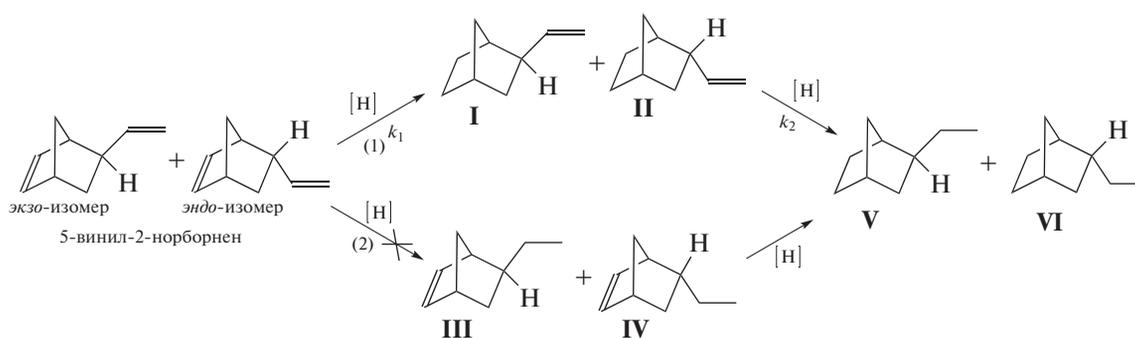


Схема 1. Гидрирование ВНБ.

В данной работе мы предложили альтернативный подход к гидрированию ВНБ с помощью гидразингидрата ($N_2H_4 \cdot H_2O$). Как правило, гидразингидрат не восстанавливает в мягких условиях двойные С=C-связи без использования вспомогательных реагентов (окислителей и/или катализаторов его разложения). Кроме того, в отличие от гидрирования ВНБ молекулярным водородом, катализируемого переходными металлами или их солями, где координация двойной связи диена к активному центру определяет направление и селективность процесса, при гидрировании ВНБ гидразингидратом отсутствует стадия координации олефина с активным металлосодержащим центром. Ввиду отсутствия этой стадии, позволяющей проводить разграничение двойных связей,

зид приводит к 2-винилнорборнану; направление (2) – гидрирование экзоциклической (винильной) двойной связи дает 5-этилнорборнен-2; направление (3) – при исчерпывающем гидрировании обеих двойных связей ВНБ образуется 2-этилнорборнан. Следовательно, для получения 2-винилнорборнана (соединения I и II, схема 1) из ВНБ необходимо осуществить гидрирование только внутрициклической двойной связи. Условием преимущественного образования целевого продукта является существенное превышение скорости реакции гидрирования двойной связи бицикла над скоростью гидрирования винильной группы. Гидрирование ВНБ в классических условиях (например, Pd/C, давление водорода 10–25 атм, 25°C) приводит преимущественно к гидрированию обеих двойных связей с образованием соединений V и VI, содержащих менее 30% целевого 2-винилнорборнана. В то же время, проведение гидрирования ВНБ при давлении водорода в системе 1 атм и использовании тонкодисперсного катализатора Pd/C в растворителе (псевдоком), дифференцирующим скорости гидрирования двойных связей, в присутствии активирующей добавки (ионол), позволило существенно увеличить селективность процесса (до 89–90% при 100%-й конверсии ВНБ) [16].

различающихся по природе и координационной способности, оставался не ясным вопрос: удастся ли провести процесс гидрирования ВНБ гидразингидратом селективно.

Было обнаружено, что перемешивание ВНБ в среде метанола или этанола в присутствии гидразингидрата (молярное соотношение гидразингидрат : ВНБ = 1:1) при комнатной температуре в открытой, сообщающейся с атмосферой, системе приводит к медленному образованию продуктов ди- и тетрагидрирования ВНБ (соединения I, II, V и VI на схеме 1). При увеличении молярного соотношения гидразингидрат : ВНБ до 3 : 1 существенно возрастает скорость реакции. Например, конверсия ВНБ за 5 ч составила 7% при использовании гидразингидрата и ВНБ в эквивалентных

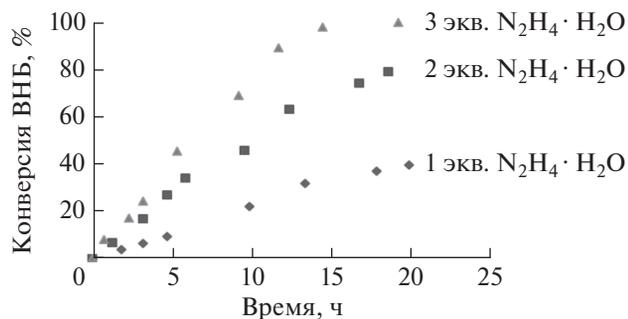


Рис. 1. Зависимость конверсии ВНБ от времени реакции при различном количестве N₂H₄ · H₂O (растворитель – этанол, атмосфера (“подушка”) кислорода над реакционной массой).

количествах, тогда как при введении гидразингидрата в двух- или трехкратном избытке, конверсия достигала за это же время 16% и 29%, соответственно (селективность гидрирования (образования 2-винилнорборнана) при данных конверсиях превышала 95%). Проведение реакции гидрирования ВНБ гидразингидратом в присутствии чистого кислорода (“кислородной подушки” над перемешиваемой реакционной смесью) значительно ускоряло реакцию (рис. 1). Конверсии ВНБ были намного выше, чем в аналогичной реакции, проведенной в атмосфере воздуха. При этом сохранялась та же закономерность, что наблюдалась для реакции, протекающей в атмосфере воздуха: увеличение соотношения гидразингидрат : ВНБ приводило к резкому возрастанию конверсии ВНБ. Необходимо отметить, что реакционная смесь, содержащая 3 эквивалента гидразингидрата по отношению к ВНБ, не являлась уже однофазной и реакция протекала в ге-

терофазных условиях. Однако, несмотря на это, реакция протекала быстрее, чем в случае однофазной реакции, содержащий 1 эквивалент гидразингидрата по отношению к ВНБ. По-видимому, перенос гидразингидрата (или образующегося при его окислении диимида) в органическую фазу или же ВНБ в водную фазу не является лимитирующим процессом, т.е. расходование гидразингидрата в органической фазе или ВНБ в водной фазе происходит намного медленнее, чем осуществляется массоперенос в данную фазу. Барботирование кислорода через реакционную массу ускоряло протекание реакции (рис. 2а).

Селективность гидрирования при этом в большей степени определялась не соотношением гидразингидрат:ВНБ, а конверсией ВНБ. При конверсиях ВНБ ниже 80% селективность, как правило, превышала 95%. Увеличение конверсии ВНБ до 98% и более приводило к постепенному снижению селективности.

Исходная концентрация ВНБ в реакционной смеси оказывает более заметное влияние на процесс гидрирования при небольших конверсиях ВНБ (рис. 2). Так, при проведении реакции в концентрированном растворе (рис. 2б) конверсия ВНБ за 6 ч достигает 47%, а в более разбавленном растворе за это время – 28% (рис. 2а).

Отдельный интерес представляло исследование влияния природы растворителя (метанола и этанола) на протекание процесса гидрирования ВНБ гидразингидратом. Решение этой задачи было востребованным по нескольким причинам. С одной стороны, использование этанола с экологической точки зрения более предпочтительно. Кроме того, растворимость реагентов в этаноле больше, чем в метаноле. С другой стороны, мета-

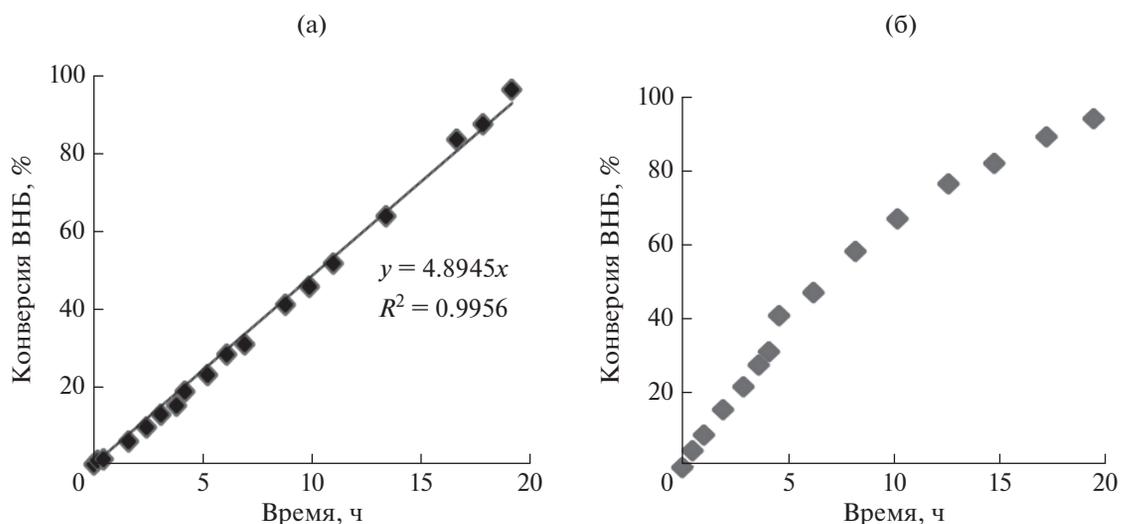


Рис. 2. Зависимость конверсии ВНБ от времени реакции: (а) [ВНБ] = 1.15 М; (б) [ВНБ] = 1.84 М. Мольное соотношение гидразингидрат : ВНБ = 2 : 1; растворитель – метанол; 20°C; барботирование кислородом (115 мл/мин).

нол более низкокипящий растворитель, что упрощает выделение более высококипящих продуктов реакции. Еще одним преимуществом для использования метанола является более высокая растворимость кислорода в этом растворителе. Оказалось, что реакции в этих растворителях протекают практически одинаково (рис. 2а, 3), несмотря на то, что система в этаноле была гомогенной, а в метаноле гетерогенной.

Стоит отметить, что использование метанола в качестве растворителя существенно упрощает стадию выделения продукта. При проведении реакции гидрирования ВНБ гидразингидратом при относительно высокой концентрации ВНБ (1.8 М) в метаноле удается исключить стадию экстракции при выделении продукта, т.к. в данном случае процесс протекает в гетерогенной системе и практически весь продукт находится в органической фазе (более 90%). Поэтому выделение продукта существенно упростилось и заключалось в отделении органической фазы от водной, нейтрализации гидразингидрата, содержащегося в органической фазе, поликислотой Dowex-50, и разгонке органической фазы при атмосферном давлении. Выделение продукта в этом случае имеет ряд преимуществ: 1) снижаются потери целевого продукта по сравнению с процессом выделения, включающим стадию экстракции органическими растворителями; 2) нет необходимости использования органических растворителей; 3) поликислота легко регенерируется и ее можно использовать многократно; 4) количество отходов существенно снижается. Необычные результаты удалось получить при анализе состава водных и органических фаз. Оказалось, что продукты и реагенты по-разному растворимы в этих фазах, что приводит к их различному распределению и содержанию в водной и органической фазах. Исходный ВНБ и продукты гидрирования одной ненасыщенной связи в ВНБ (2-винилнорборнан) более растворимы в органической фазе, чем продукты исчерпывающего гидрирования (2-этилнорборнан). Так, например, в водной фазе содержится в основном 2-этилнорборнан, следы 2-винилнорборнана и отсутствует исходный ВНБ, следовые количества которого содержатся в органической фазе.

Строение полученного продукта гидрирования было подтверждено с помощью ГХ-МС и ^1H -ЯМР-спектроскопии (рис. 4). В спектре ^1H -ЯМР отсутствуют сигналы протонов при норборненовых (эндоциклических) двойных связях (область 6.0–6.2 м.д.) и присутствуют сигналы протонов винильной группы (экзоциклической двойной связи, область 4.7–5.9 м.д.). Согласно результатам анализа, селективность гидрирования ВНБ в 2-этилнорборнан составляет 90–91% при 100%-й конверсии ВНБ. Соотношение *экзо*-/*эндо*-изомеров 2-винил-

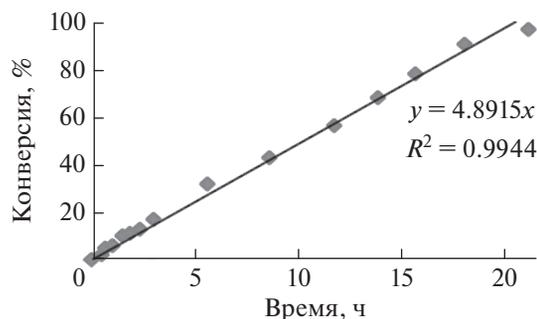


Рис. 3. Зависимость конверсии ВНБ от времени ($[\text{ВНБ}] = 1.15 \text{ М}$, молярное соотношение гидразингидрат : ВНБ = 2 : 1; растворитель — этанол; 20°C ; барботирование кислородом (115 мл/мин).

норборнана, а также побочного продукта — 2-этилнорборнана, составляет 30/70.

Дальнейшие исследования были направлены на оптимизацию условий проведения селективного гидрирования ВНБ гидразингидратом. Введение в реакционную смесь соединений переходных металлов, катализирующих окислительное разложение гидразингидрата до диимида, ускоряет гидрирование ВНБ. На начальном этапе в качестве тестовой каталитической системы был использован Pd, нанесенный на активированный уголь, как один из наиболее доступных катализаторов. В качестве окислителя использовали кислород воздуха (атмосфера воздуха над реакционной массой, в данных экспериментах воздух не барботировали через реакционную массу). При невысоких степенях превращения ВНБ (<40%, температура 25°C) образовывался исключительно 2-винилнорборнан, без примеси продукта, исчерпывающего гидрирования ВНБ (2-этилнорборнана). С увеличением конверсии ВНБ наблюдалось появление 2-этилнорборнана в виде смеси двух изомеров, сопровождающееся снижением селективности (с 93% до 84% при конверсиях 54% и 88%, соответственно). С целью увеличения селективности процесса гидрирования, реакция была проведена при более низкой температуре (-25°C). Понижение температуры реакции ожидаемо привело к снижению ее скорости. Так, например, конверсия ВНБ при 25°C за 20 ч составила 54%, а при -25°C — за 95 ч только 5% (соотношение гидразингидрат : ВНБ = 1/1). Селективность гидрирования ВНБ заметно различалась (93% и >99%, соответственно), что в большей степени связано с различием в степенях конверсии. Несмотря на первоначально положительные результаты, полученные при проведении гидрирования ВНБ гидразингидратом на Pd/C, максимальная конверсия ВНБ не превышала 88%. Возможной причиной данного наблюдения является дезактивация катализатора одним из изомеров образующегося 2-винилнорборнана (например, 2-этилиденнор-

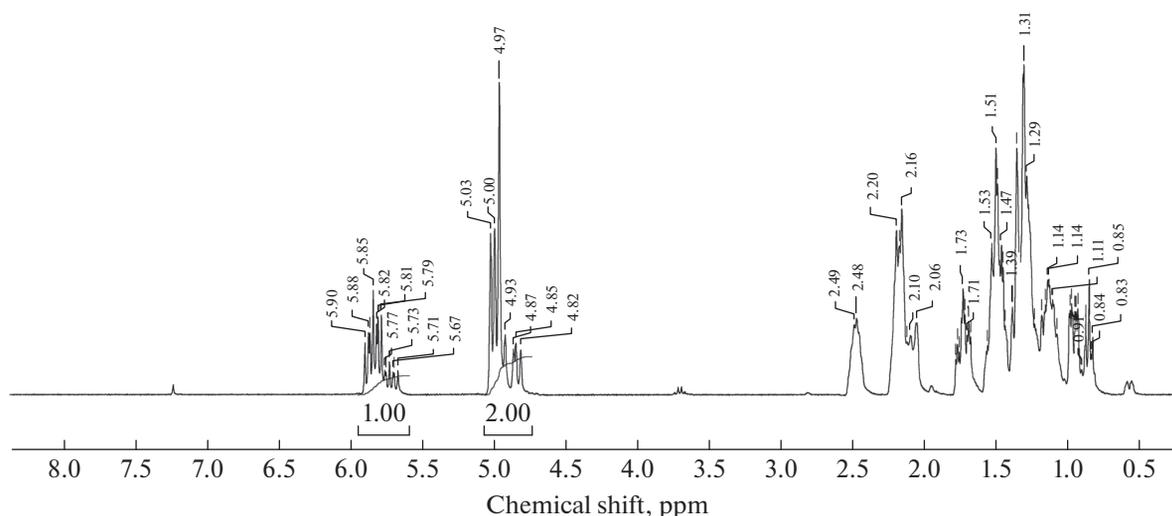


Рис. 4. ¹H ЯМР-спектр 2-винилнорборнана (растворитель CDCl₃; содержание побочного продукта гидрирования 2-этилнорборнана 9–10%).

борнаном). Введение в реакционную среду дополнительных количеств гидразингидрата или катализатора, а также барботирование воздуха приводило к медленному росту конверсии ВНБ до 98–99% за 100–140 ч при 25°C.

Соединения меди (двух-, одно- или ноль-валентной) оказались более эффективными катали-

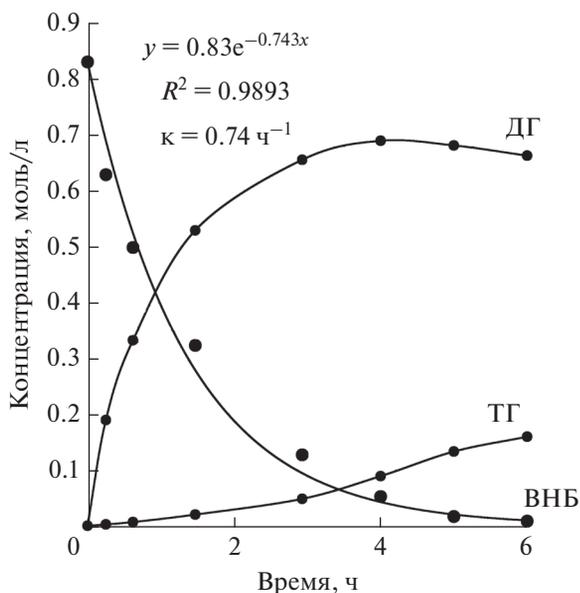


Рис. 5. Зависимости концентраций ВНБ и продуктов гидрирования от времени реакции (растворитель — метанол, мольное соотношение гидразингидрат : ВНБ = 3 : 1, барботирование воздуха через реакционную смесь со скоростью 3.5 л/ч, катализатор разложения гидразингидрата — CuSO₄ (2%)).

заторами окислительного разложения гидразингидрата до диимида и селективного гидрирования ВНБ. Гидрирование ВНБ гидразингидратом в присутствии CuSO₄ в среде метанола или этанола с использованием в качестве окислителя кислорода воздуха (барботирование через реакционную смесь) позволило получить 2-винилнорборнан с выходом 94% (конверсия ВНБ >99%, селективность 95%). На рис. 5 приведены зависимости концентраций ВНБ и продуктов гидрирования от времени реакции. Видно, что концентрация 2-винилнорборнана достигает максимума через 4 ч после начала реакции. Затем происходит снижение концентрации целевого продукта за счет последующей стадии гидрирования 2-винилнорборнана до 2-этилнорборнана (схема 1). Необходимо отметить, что процесс гидрирования существенно ускоряется даже при введении небольших, следовых, количеств соединений меди в реакцию (например, в случае использования сульфата меди в количестве 1×10^{-3} мол. % по отношению к ВНБ, 100% конверсия достигалась за 15 ч при барботировании воздуха).

Характер зависимостей и отсутствие в продуктах реакции соединений III, IV (по данным ¹H ЯМР-спектроскопии и ГХ-МС) свидетельствуют о том, что гидрирование двух двойных связей ВНБ протекает в две последовательные стадии (схема 1, направление 1), являющиеся реакциями первого порядка.

Зависимость логарифма концентрации ВНБ от времени реакции является линейной (рис. 6), что также подтверждает первый порядок реакции.

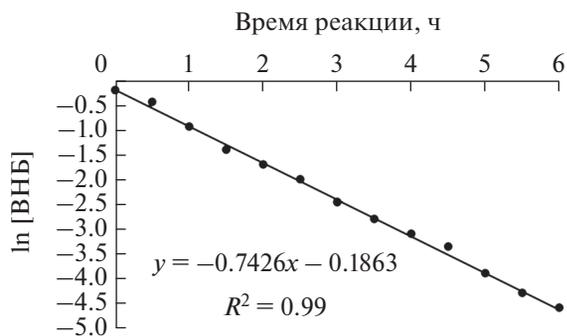
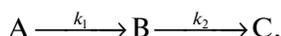


Рис. 6. Зависимость логарифма концентрации ВНБ от времени реакции (условия реакции аналогичны приведенным на рис. 5).

Кинетическая модель процесса гидрирования ВНБ гидразин-гидратом может быть представлена следующим образом:



где А – ВНБ, В – 2-винилнорборнан, С – 2-этилнорборнан. Тогда концентрации этих соединений можно выразить следующими уравнениями:

$$c_A = c_A^0 e^{-k_1 t}, \quad (1)$$

$$c_B = \frac{c_A^0 k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}), \quad (2)$$

$$c_C = c_A^0 - c_A - c_B. \quad (3)$$

Время достижения максимальной концентрации промежуточного продукта (в данном случае 2-винилнорборнана):

$$t_{\text{макс}} = \frac{\ln \frac{k_2}{k_1}}{k_2 - k_1}. \quad (4)$$

Для изучаемой реакции находим $k_1 = 0.74 \text{ ч}^{-1}$, $t_{\text{макс}} = 4 \text{ ч}$ (рис. 5). Графическое решение уравне-

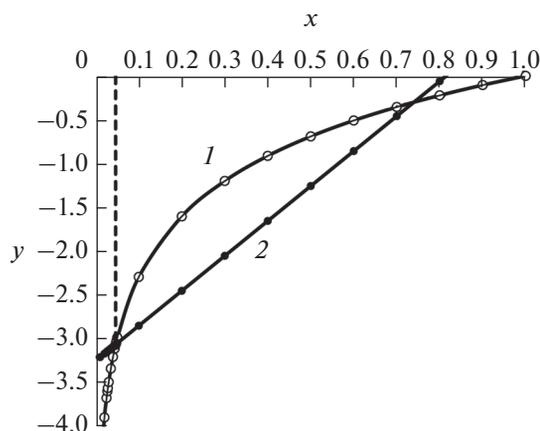


Рис. 7. Графическое решение уравнения (4). 1 – график зависимости $y = \ln(x)$; 2 – график зависимости $y = 4x - 3.715$.

ния (4) (рис. 7) позволяет определить значения k_2 : для $t_{\text{макс}} = 4 \text{ ч}$ $k_2 = 0.027 \text{ ч}^{-1}$.

Таким образом, значение k_2 оказывается в 27 раз меньше, чем k_1 , т.е. константа скорости гидрирования ВНБ до 2-винилнорборнана в 27 раз больше, чем константа скорости следующей последовательной и побочной реакции – гидрирования 2-винилнорборнана до 2-этилнорборнана. Соответственно, это позволяет проводить гидрирование ВНБ гидразин-гидратом селективно, получая преимущественно целевой продукт дигидрирования – 2-винилнорборнан с небольшим содержанием побочного продукта исчерпывающего гидрирования – 2-этилнорборнана (продукт тетрагидрирования).

Основные стадии предполагаемого механизма гидрирования ВНБ гидразингидратом в присутствии соединений меди и кислорода представлена на схеме 2:

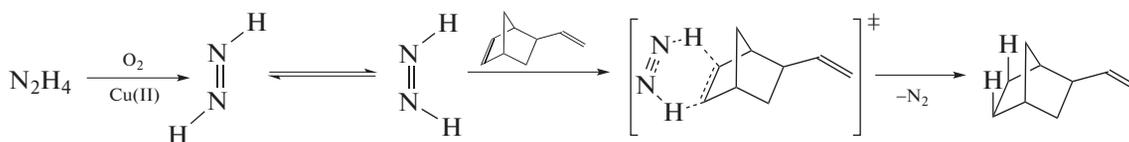


Схема 2. Основные стадии предполагаемого механизма гидрирования ВНБ гидразингидратом в присутствии солей меди и кислорода.

Необходимо отметить, что медь не является катализатором гидрирования, а катализирует

лишь окислительное разложение гидразина до диимида, который и является восстановителем. Кроме того, важным наблюдением является тот факт, что в отсутствие окислителя (кислорода) гидрирование ВНБ под действием гидразингидрата и соединений меди не происходит.

Нам также удалось осуществить селективное гидрирование ВНБ при использовании дикалиевой соли азодикарбоновой кислоты в качестве источника диимида (схема 3):

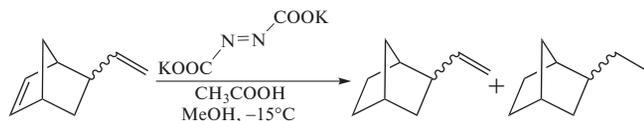


Схема 3. Гидрирование ВНБ с помощью азодикарбоновой кислоты.

Реакция активируется добавлением к системе, содержащей ВНБ и дикалиевую соль азодикарбоновой кислоты, уксусной кислоты, которая вытесняет азодикарбоновую кислоту. Образующаяся азодикарбоновая кислота разлагается *in situ* с образованием диимида, восстанавливающего ВНБ. С использованием данного метода удалось получить 2-винил-норборнан с выходом до 90% и селективностью 87%.

Интересно, что в литературе имеются примеры гидрирования двойных С=C-связей с помощью гидросиламина гидрохлорида ($[\text{NH}_3\text{OH}]^+\text{Cl}^-$) в кипящем этилацетате [17]. Однако, эта система оказалась малоэффективной для гидрирования ВНБ: конверсия не превышала 10% после нескольких часов кипячения. При этом в продуктах реакции при такой низкой конверсии уже присутствовали продукты исчерпывающего гидрирования ВНБ – изомеры 2-этилнорборнана.

Таким образом, в данной работе нами впервые исследовано гидрирование 5-винил-2-норборнена под действием гидразингидрата. Показано, что с использованием гидразингидрата и кислорода возможно проведение селективного гидрирования 5-винил-2-норборнена до 2-винилнорборнана при конверсии 5-винил-2-норборнена близкой к количественной. Скорость гидрирования 5-винил-2-норборнена существенно ускоряется при проведении процесса в присутствии катализаторов окислительного разложения гидразина (например, при введении соединений меди), при этом селективность гидрирования оказывается высокой ($\leq 95\%$) при полной конверсии 5-винил-2-норборнена.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России (уникальный идентификатор работ (проекта) RFMEFI60417X0181, соглашение №14.604.21.0181 от 26.09.2017).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivin K.J., Mol J.C.* In Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. Academic Press. 1997. P. 224.
2. *Eychenne P., Perez E., Rico I., Bon M., Lattes A., Moisan A.* // Colloid Polymer Science. 1993. V. 271. №11. P. 1049.
3. *Джемилев У.М., Кутенов Б.И., Григорьева Н.Г., Бубённых С.В., Целютина М.И., Гизетдинова А.Ф.* // Патент RU № 2012136669А. 2014.
4. *Беликова Н.А., Каргин В.А., Платэ А.Ф., Платэ Н.А., Тайц Г.С., Лямина И.Н.* // Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 218.
5. *Imoto M., Otsu T., Tanaka A.* // Kogyo Kagaku Zasshi. 1965. V. 68. № 2. P. 369.
6. *Nayashi T., Kanehira K., Hicky T., Kumada M.* // Tetrahedron Letters. 1981. V. 22. P. 137.
7. *Bogdanovic B., Henc B., Meister B., Pauling H., Wilke G.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1972. V. 11. № 11. P. 1023.
8. *Bogdanovic B.* // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1973. V. 2. № 12. P. 954.
9. *Bianchini C., Giambastiani G., Meli A., Toti A.* // Organometallics. 2007. V. 26. № 6. P. 1303.
10. *Kohlman M., Esser G., Hauthal H., Pritzkow W.* // Patent DD № 106343. 1974.
11. *Hayashi S., Ito H.* // Patent JP № 07109232. 1995.
12. *Abdur-Rashid K., Amoroso D., Chen X., Guo R., Tsang Lu-Sh.* // Patent US8716508. 2014.
13. *Hudson R., Riviere A., Cirti C.M., Kylie L., Luska L., Moores A.* // Chem. Commun. 2012. V. 48. P. 3360.
14. *Ушаков Н.В.* // Ж. Прикл. Хим. 2018. 91. № 5. С. 631.
15. *Commarieu B., Potier J., Compaore M., Dessureault S., Goodall B. L., Li X., Claverie J. P.* // Macromolecules. 2016. V.49. № 3. P. 920.
16. *Бермешев М.В., Антонова Т.Н., Шангареев Д.Р., Данилова А.С., Пожарская Н.А.* // Нефтехимия. 2018. Т. 58. № 5. С. 580 [Petrol. Chemistry. 2018. V. 58. № 10. P. 861].
17. *Wade P.A., Amin N.V.* // Synth. Commun. 1982. V. 12. № 4. P. 289.